

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-132564

(P2009-132564A)

(43) 公開日 平成21年6月18日(2009.6.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 20/04 (2006.01)	C O 4 B 20/04	2 D 0 5 1
C O 4 B 14/02 (2006.01)	C O 4 B 14/02 B	4 D 0 0 4
C O 4 B 18/08 (2006.01)	C O 4 B 14/02 C	
C O 4 B 18/06 (2006.01)	C O 4 B 18/08 Z	
C O 4 B 18/30 (2006.01)	C O 4 B 18/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-310118 (P2007-310118)	(71) 出願人	501173461 太平洋マテリアル株式会社 東京都中央区日本橋本町四丁目8番15号
(22) 出願日	平成19年11月30日(2007.11.30)	(74) 代理人	100079005 弁理士 宇高 克己
		(72) 発明者	野口 雅朗 千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋マテリアル株式会社内
		(72) 発明者	和知 秀樹 千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋マテリアル株式会社内
		Fターム(参考)	2D051 AA01 AA05 AD07 AD08 AF01 AF04 AG06 AG11 AH02 AH03 CA10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 人工骨材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】原料中にクロムが含有されている場合でも、六価クロム溶出量が少ない骨材を提供することである。

【解決手段】無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法であって、650以上の温度での焼成工程においては、被焼成物である固体と焼成雰囲気気体との界面近傍における酸素濃度を10%以下に制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法であって、
650 以上の温度での焼成工程においては、被焼成物である固体と焼成雰囲気気体との界面近傍における酸素濃度を 10% 以下に制御することを特徴とする人工骨材の製造方法。

【請求項 2】

被焼成物層の内側における気体雰囲気気の酸素濃度を 3% 以下に制御することを特徴とする請求項 1 の人工骨材の製造方法。

【請求項 3】

無機系材料を焼成する焼成容器内に酸素濃度が 3% 以下のガスを供給することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 の人工骨材の製造方法。

【請求項 4】

無機系材料を焼成する焼成容器内に可燃性物質を共存させて焼成することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 いずれかの人工骨材の製造方法。

【請求項 5】

可燃性物質が石炭、コークス、活性炭、木炭、プラスチック、廃棄物固形燃料の群の中から選ばれる一種または二種以上のものであることを特徴とする請求項 4 の人工骨材の製造方法。

【請求項 6】

クロム含有量が 100 ~ 2000 mg / kg、又は大気雰囲気中において 1000 で焼成した場合に六価クロムの溶出量が 0.05 mg / L を超える量のクロムを含有する廃棄物を含む無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 いずれかの人工骨材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は人工骨材の製造方法に関する。特に、クロムを含有する原料を焼成して製造する人工骨材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、高吸水性の骨材の開発・利用が進められている。すなわち、吸水性の骨材を路盤に利用した場合、雨水等の水を吸って保持する。従って、水の供給がなくても、太陽光などのエネルギーが供給されると、保持された水が気化し、気化熱によって周囲温度を低下させる。よって、現在、都市部で問題になっているヒートアイランド対策として、路盤に高吸水性骨材を用いることが期待されている。

【0003】

さて、高吸水性の骨材（人工骨材）は、原料を焼成炉で焼成し、焼結させて製造される。原料としては、一般的には、頁岩等の天然資源が用いられる。但し、近年、廃棄物の有効利用の観点から、石炭灰等の廃棄物焼却灰を用いることが提案されている。すなわち、上記廃棄物焼却灰（通常、これ等の焼却灰は粉末状のものである。）に水を加えて造粒し、ロータリーキルン等の焼成窯で焼成することによって、高吸水性の骨材（人工骨材）が得られている。

【0004】

ところで、上記産業廃棄物焼却灰中には、クロム（三価もしくは六価のクロム。通常は、三価のクロムが多い。）が含まれている場合が多い。そして、この種の焼却灰が人工骨材の原料として用いられた場合、特に、大気雰囲気下において、1000 以上の高温で焼成された場合、三価クロムは六価クロムに酸化されている。そして、融点以上の高温で溶解・焼結されると、六価クロムは骨材中に固定される場合も有るが、固定されず、即ち

10

20

30

40

50

、水に浸漬された場合、水相に移動(溶出)する六価クロムも有る。又、溶出する六価クロムの量は、一般に、含有物の粒径が小さくなる程、多くなる傾向が有る。

【0005】

ところで、六価クロムは環境基準で目標値が定められている。すなわち、水質基準では0.05mg/L以下、土壤環境基準では溶出液が0.05mg/L以下とされている。従って、上記した如く、完全に溶融していない骨材(固定されていない六価クロムを有する骨材)を路盤・盛土などに利用した場合、上記環境基準値が護られない恐れが有る。

【0006】

さて、六価クロムを低減する方法として、還元剤を同時に添加して焼成する方法が提案されている。例えば、セメントクリンカの品質を損なわずにセメントクリンカ中に含まれる六価クロムを低減させることができるセメントを提供することを目的として、ロータリーキルン内で最も高温になる位置よりロータリーキルンの被焼成物出口側にある被焼成物中に可燃性物質を添加、例えばロータリーキルンの被焼成物出口側から被焼成物入口に向かってキルン内径Dの約4倍奥の位置からロータリーキルンの被焼成物出口までの範囲、或いはクリンカクーラの入口部にある被焼成物上に、主燃料に比べて燃焼速度の遅い可燃性物質あるいは主燃料と同様の燃焼速度を有しかつ主燃料よりも粗い粒の可燃性物質を添加する技術が提案(特開平11-100244号公報)されている。

10

【0007】

又、冷却時に固形可燃物の混入がなく、有害な六価クロムの含有量が減少したセメントクリンカ(又は、該クリンカを使用した水硬性材料)を提供することを目的として、クリンカクーラに導入されたセメントクリンカの温度が850~1000となる領域に、5mmを超え100mm以下の粒径の固形可燃物を供給する技術が提案(特開2002-211961号公報)されている。

20

【0008】

又、有害な六価クロムの溶出の無いセメントクリンカを提供することを目的として、セメントクリンカの焼成工程で、造粒中の原料粒子乃至クリンカ粒子の内部に存在する六価クロム(Cr^{6+})を還元し得るように可燃物を供給するセメントクリンカの製造方法において、六価クロム(Cr^{6+})を還元する条件が、クリンカクーラ側からキルン内に、粒径が1mm~4mmであって微粉炭の粒度より大きい粒度の可燃物を供給する技術が提案(特開2003-73154号公報)されている。

30

【特許文献1】特開平11-100244号公報

【特許文献2】特開2002-211961号公報

【特許文献3】特開2003-73154号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

さて、上記提案の技術は、セメント製造に関する技術ではあるが、六価クロムを低減する技術であることから、人工骨材の製造に際しても同様に適用できるであろうと思われる。

40

【0010】

そこで、上記提案の技術を人工骨材の製造に適用した。

ところが、思惑は全く外れたものであった。すなわち、六価クロムの溶出が基準値を超えるものであった。

【0011】

従って、本発明が解決しようとする課題は、原料中にクロムが含有されている場合でも、六価クロム溶出量が少ない骨材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記提案のセメント製造技術を骨材製造技術に援用した場合に起きた問題点(六価クロムの溶出量が多い)の原因に対する追究が、本発明者によって、鋭意、推し進められて行

50

った。

【0013】

その結果、次のようなことに起因しているのであろうことが判って来た。

すなわち、セメント製造は、湿式方式で、かつ、熔融状態で焼成される為、クリンカ間の空間が少なく、上記技術でも十分な還元効果が得られている。これに対して、骨材焼成は、乾式方式であり、かつ、骨材間に隙間が有り、そうであるが故に、空気（気体）との接触面積が大きい。従って、セメント製造の場合に比べて、骨材の製造の場合には、含有されているクロムは酸化され易く、上記提案の技術では六価クロムが出来易いのであろうと考えられた。

【0014】

よって、上記提案の技術よりも遥かに酸化され難い雰囲気下で焼成すれば問題が解決できるであろうとの啓示を得るに至ったのである。そして、より酸素が少ない焼成雰囲気下で粉末を焼成して骨材を製造した場合、これは、予想通り、六価クロムの溶出量が少ない骨材であることが判った。

【0015】

上記知見に基づいて本発明が達成されたものである。

【0016】

すなわち、前記の課題は、

無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法であって、

650 以上の温度での焼成工程においては、被焼成物である固体と焼成雰囲気気体との界面近傍における酸素濃度を10%以下に制御することを特徴とする人工骨材の製造方法によって解決される。

【0017】

特に、上記人工骨材の製造方法であって、好ましくは、被焼成物層の内側における気体雰囲気の酸素濃度を3%以下に制御することを特徴とする人工骨材の製造方法によって解決される。

【0018】

又、上記人工骨材の製造方法であって、好ましくは、無機系材料を焼成する焼成容器内に酸素濃度が3%以下のガスを供給することを特徴とする人工骨材の製造方法によって解決される。

【0019】

又、上記人工骨材の製造方法であって、好ましくは、無機系材料を焼成する焼成容器内に可燃性物質を共存させて焼成することを特徴とする人工骨材の製造方法によって解決される。尚、可燃性物質として、好ましくは、石炭、コークス、活性炭、木炭、プラスチック、廃棄物固形燃料などが用いられる。

【0020】

又、上記人工骨材の製造方法であって、好ましくは、クロム含有量が100~2000 mg/kg、又は大気雰囲気中において1000 で焼成した場合に六価クロムの溶出量が0.05 mg/Lを超える量のクロムを含有する廃棄物を含む無機系材料を焼成することによって人工骨材が製造される方法である。

【発明の効果】

【0021】

六価クロムの溶出量が少ない骨材がクロムを含有する産業廃棄物（無機系原料：骨材原料）より得られる。すなわち、クロム含有廃棄物を原料として得た骨材を路盤材として用いても、六価クロムの溶出量が少なく、再資源化技術として有益である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明は人工骨材の製造方法である。特に、無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法である。例えば、製紙スラッジ焼却灰、フライアッシュ、建設発生土など廃棄物の群の中から選ばれる一種または二種以上のものを焼成することによって人工骨

10

20

30

40

50

材を製造する方法である。特に、粒状のものを焼成することによって人工骨材を製造する方法である。更には、クロム含有量が100~2000mg/kgの廃棄物を含む無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法である。或いは、大気雰囲気において1000で焼成した場合に六価クロムの溶出量が0.05mg/Lを超える量のクロムを含有する廃棄物を含む無機系材料を焼成することによって人工骨材を製造する方法である。焼成温度は、好ましくは、800~1250である。これは、焼成温度が低すぎると、得られた骨材の強度が乏しく、逆に、高すぎると、得られた骨材の空隙率が乏しく、吸水性に富む骨材が得られ難いからである。より好ましい焼成温度は1000~1200である。すなわち、800~1250（特に、1000以上、1200以下）の温度で焼成する焼成工程を有する。そして、650以上の温度での焼成工程においては、被焼成物である固体と焼成雰囲気気体との界面近傍（例えば、被焼成物の固相表面から30cm以内の範疇における領域（固相-気相界面から気相側における30cm以内の範疇における領域）における酸素濃度が10%（特に、8%）以下であるように制御される。更に好ましくは450以上の温度での焼成工程においては、被焼成物である固体と焼成雰囲気気体との界面近傍における酸素濃度が10%（特に、8%）以下であるように制御される。勿論、450以下でも、酸素濃度を上記の如きに制御しておくことは好ましい。例えば、焼成反応開始時（開始温度）から焼成後（焼成後の冷却域における温度）までの長い範囲に亘って、酸素濃度を上記の如きに制御しておくことは好ましい。そして、特に、被焼成物層内側（被焼成物粉末（粒子）間）における気体雰囲気酸素濃度が3%以下であるように制御される。すなわち、被焼成物である固体と焼成雰囲気気体との界面近傍における酸素濃度が10%以下であるように制御しておれば、概略、被焼成物層の内側（被焼成物粉末（粒子）間）における気体雰囲気酸素濃度は3%以下になる。しかしながら、より確実にこなう為、被焼成物層の内側（被焼成物粉末（粒子）間）における気体雰囲気酸素濃度が3%以下であるように制御される。上記雰囲気を達成する手法として、例えば被焼成物を焼成する焼成容器内に酸素濃度が3%以下のガスを供給する手法が考えられる。又、焼成容器内に可燃性物質を共存させて焼成する手法が考えられる。勿論、この共存量は、酸素濃度が上記要件を満足するようになる量である。可燃性物質として、例えば石炭、コークス、活性炭や木炭（以上は炭化物燃料）、プラスチック、或いは廃棄物固形燃料などが用いられる。望ましくは、扱い易さや、急激な燃焼反応を抑制できることから、固形状の可燃性物質の使用である。

【0023】

以下、更に詳しく説明する。

先ず、骨材原料を用意する。原料としては、クロムを含有する焼却灰ないし処理土壌が用いられる。具体的には、クロム含有量100mg/kg以上の焼却灰とか処理土壌が用いられる。本発明によれば、原料に含まれるクロム含有量が100mg/kg以上でも、製造後の六価クロム溶出量が0.05mg/L以下の骨材が得られる。尚、原料のクロム含有量が2000mg/kgより多くなると、例えば可燃性物質の添加量が多く必要となり、可燃性物質の燃焼による温度上昇が甚だしくなり、焼成操作が不安定となる。従って、原料におけるクロム含有量は2000mg/kg以下であることが好ましい。

【0024】

用いられる焼却灰には、石炭火力発電所の微粉炭燃焼灰、流動層燃焼石炭灰、コークス灰、ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰、製紙スラッジ焼却灰、廃プラスチック焼却灰などが挙げられる。尚、焼却灰は、その平均粒径が44μm以下のものが好ましい。その理由は、これより大きいと、造粒が困難となったからである。

【0025】

上記焼却灰の中、製紙スラッジ焼却灰は、主成分としてCa, Al等の無機成分を持つ。そして、製紙スラッジ焼却灰は多孔質であることから、焼却灰の中でも製紙スラッジ焼却灰は好ましいものである。その他、薪、木炭、廃材、食品絞りカス等の有機質原料からの灰分は、その内部構造が多孔質なものであることから、高吸水性の特徴を持つ。従って、これら多孔質系の焼却灰を原料として焼結した骨材は高吸水性の骨材となるので、多孔

10

20

30

40

50

質系の焼却灰は本発明の骨材原料として好ましい。

【0026】

上記焼却灰の他にも建設発生土を用いることが出来る。例えば、建設残土、汚染土壌、浚渫土などを用いることが出来る。建設発生土は、シルト質土が80%以上含まれているものが好ましい。それは、砂分が多いと、造粒が困難であったからによる。

【0027】

尚、上記各種焼却灰や建設発生土は、必要に応じて粉碎し、粉末原料とする。

【0028】

そして、骨材原料（例えば、粉末あるいは粒子）に水を混合して数mm～十数mmの造粒物を作成する。この造粒に際しては、ベントナイト等の無機物やリグニン等の有機物などの造粒助剤を用いて造粒しても良い。そして、造粒には、例えば圧縮成型機（ロールプレス等）、転動造粒機（パンペレタイザ等）、攪拌造粒機（アイリッヒミキサ等）等の造粒機が用いられる。

10

【0029】

造粒後、800以上（特に、1000以上）の温度で焼成を行う。焼成には、トンネルキルン、ローラーハウスキルン、流動床、ロータリーキルンを用いることが出来る。但し、骨材の焼成には、製造の容易性の面から、ロータリーキルンやトンネルキルンを用いるのが好ましい。

【0030】

焼成時における酸素濃度は上記した如くに制御する。すなわち、焼点物の酸素濃度（被焼成物粉末（粒子）間の酸素濃度）を3%以下とする。これは、酸素濃度が3%を越えた雰囲気下で焼成を行うと、得られた骨材からの六価クロムの溶出量が0.05mg/Lを超えたものとなっていたからである。そして、3%以下の場合には、得られた骨材からの六価クロムの溶出量が0.05mg/Lより少なく、基準を満たしていた。

20

【0031】

上記酸素濃度が3%以下の条件を達成する手法としては、高温で酸化（燃焼）される可燃性物質を用いて酸素を消費する方法や、低酸素のガスを通気させる方法がある。何れの方法でも良い。

【0032】

酸素濃度が3%以下の条件を達成する手法として、高温で酸化（燃焼）される可燃性物質を用いて酸素を消費する方法を用いた場合において、可燃性物質としては、例えば石炭、コークス、活性炭、木炭などの炭化物燃料が用いられる。或いは、プラスチックや廃棄物固形燃料などを用いることも出来る。尚、前記の中から選ばれる一種のものが用いられるのみでも、二種以上のものが用いられても良い。要するに、燃焼によって、酸素が消費されるものであれば良い。可燃性物質は、その80質量%以上のものが、粒径は0.3～10mmの顆粒状であることが好ましいものであった。これは、粒径が0.3mm未満の小さ過ぎるものでは、可燃性物質が焼点付近に到達する前に燃焼してしまい、前記酸素濃度が3%以下の条件を満たすことが出来にくいものであったからによる。逆に、10mmを超えて大き過ぎる場合には、投入が困難であり、かつ、表面積が小さい為、燃焼効率が悪く、酸素濃度3%以下の条件を満たすことが出来にくいものであったからによる。

30

40

【0033】

低酸素のガスを用いる場合、低酸素ガスとして、例えばハロゲンガス、窒素ガス、CO₂ガス等のガスを一種または二種以上を用いる。尚、低酸素濃度のガスでは何でも良く、例えばキルン燃焼後の排ガス、飽和水蒸気等も使用できる。

【0034】

以下、具体的実施例を挙げて本発明を説明する。

[実施例1]

人工骨材の原料として下記の表-1に示すものを用いた。

表-1

平均粒径 Cr含有量

50

製紙スラッジ焼却灰	25.5 μ m	250 mg/kg
フライアッシュ	11.3 μ m	135 mg/kg
建設発生土	シルト質	212 mg/kg

【0035】

上記表 - 1 に示される焼却灰または建設発生土に適量の水を加え、そして直径 15 mm の円柱上に成型できる治具に 2 g 入れ、100 N で加圧して成型した。

【0036】

そして、上記成型物を電気炉内に置き、この電気炉内に窒素と空気との所定割合での混合気体を毎分 5 ml/min の流量で所定時間通風した後、1100 の温度で 2 分間加熱・焼成した。

10

【0037】

そして、焼成して得られた骨材の六価クロム溶出量を調べたので、その結果を表 - 2 に示す。

表 - 2

原料	酸素濃度		Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/L)
	界面近傍の酸素濃度	被焼成物内層の酸素濃度	
製紙スラッジ	16%	16%	0.24
製紙スラッジ	5%	5%	0.07
製紙スラッジ	3%	3%	0.05
製紙スラッジ	1%	1%	0.02 以下
製紙スラッジ	0.5%	0.5%	0.02 以下
フライアッシュ	5%	5%	0.08
フライアッシュ	3%	3%	0.05
フライアッシュ	1%	1%	0.02 以下
建設発生土	5%	5%	0.09
建設発生土	3%	3%	0.04
建設発生土	1%	1%	0.02 以下

20

* 酸素濃度は、電気炉が密閉構造のものであることから、供給ガスにおける酸素濃度から決定。

* Cr⁶⁺ 溶出量は環境庁告示 46 号に準じて行なった。

30

【0038】

これによれば、被焼成物内層の酸素濃度を 3% 以下に制御して焼成を行なえば、Cr⁶⁺ 溶出量が基準値以下の骨材が得られていることが判る。

【0039】

又、製紙スラッジ焼却灰やフライアッシュ製の骨材は多孔質系のものであった。従って、保水性に富む骨材である。

【0040】

[実施例 2]

上記表 - 1 に示される焼却灰または建設発生土をパンペレタイザーで 5 ~ 15 mm 径に造粒した。そして、内熱のロータリーキルンを用い、かつ、コークスを吹き込むと共に 1100 で焼成を行い、骨材を得た。

40

【0041】

このようにして得られた骨材の六価クロム溶出量を調べたので、その結果を表 - 3 に示す。

表 - 3

原料	コークス吹込量 (kg/h)	酸素濃度		Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/L)
		界面近傍	被焼成物内層	
製紙スラッジ	0	16%	5%	0.10
製紙スラッジ	100	14%	5%	0.06
製紙スラッジ	150	9%	3%	0.05

50

製紙スラッジ	200	6%	1%	0.02以下
フライアッシュ	0	16%	6%	0.09
フライアッシュ	100	14%	5%	0.06
フライアッシュ	150	9%	3%	0.02以下
フライアッシュ	200	6%	2%	0.02以下
建設発生土	0	16%	4%	0.15
建設発生土	100	14%	4%	0.07
建設発生土	150	9%	2%	0.03
建設発生土	200	6%	2%	0.02以下

* 酸素濃度は、所定部に設置したステンレス管により、所定部のガスを吸引し、オルガート分析装置で酸素濃度を測定した。

10

【0042】

これによれば、界面近傍における酸素濃度を10%以下に制御した場合、内層における気体雰囲気中の酸素濃度は3%以下に制御されており、そしてこのような雰囲気中で焼成が行われた場合、Cr⁶⁺溶出量が基準値以下の骨材が得られていることが判る。

【0043】

[実施例3]

上記表-1に示される焼却灰または建設発生土をパンペレタイザーで平均10mm径に造粒した。そして、内部雰囲気を外部から遮断できる外熱ロータリーキルンを用い、そして内部に二酸化炭素-空気混合(混合比は所定の割合)ガスを通風して1100で焼成を行い、骨材を得た。

20

【0044】

このようにして得られた骨材の六価クロム溶出量を調べたので、その結果を表-4に示す。

表-4

原料	酸素濃度		Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/L)
	界面近傍の酸素濃度	被焼成物内層の酸素濃度	
製紙スラッジ	20%	20%	0.10
製紙スラッジ	5%	5%	0.07
製紙スラッジ	3%	3%	0.05
製紙スラッジ	1%	1%	0.02以下
フライアッシュ	5%	5%	0.08
フライアッシュ	3%	3%	0.05
フライアッシュ	1%	1%	0.02以下
建設発生土	5%	5%	0.08
建設発生土	3%	3%	0.04
建設発生土	1%	1%	0.02以下

30

* 酸素濃度は、通風した二酸化炭素-空気混合ガスにおける混合割合から決定。

【0045】

これによれば、被焼成物内層の酸素濃度を3%以下に制御して焼成を行えば、Cr⁶⁺溶出量が基準値以下の骨材が得られていることが判る。

40

特許出願人 太平洋マテリアル株式会社
代理人 宇高 克己

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	C 0 4 B	18/30		
E 0 1 C	3/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 3 A	
			B 0 9 B	3/00	Z A B	
			B 0 9 B	3/00	3 0 3 L	
			E 0 1 C	3/00		

Fターム(参考) 4D004 AA16 AA31 AA36 AA37 AB03 AC04 BA02 CA30 CB04 CC11
CC17 CC20 DA02 DA03 DA06 DA10